

## FUEL ELECTRODE OF SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

**Publication number:** JP8213029

**Publication date:** 1996-08-20

**Inventor:** NAGATA MASAKATSU; ONO MIKYUKI; IWAZAWA TSUTOMU; YAMAOKA SATORU

**Applicant:** FUJIKURA LTD

**Classification:**

- **International:** H01M4/86; H01M4/88; H01M8/02; H01M8/12;  
H01M4/86; H01M4/88; H01M8/02; H01M8/12; (IPC1-7):  
H01M4/86; H01M4/88; H01M8/02; H01M8/12

- **European:** H01M8/12B2B4

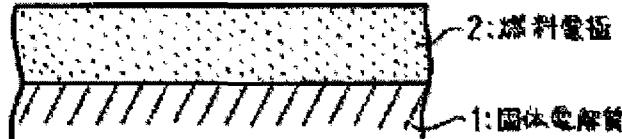
**Application number:** JP19950041328 19950206

**Priority number(s):** JP19950041328 19950206

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP8213029

**PURPOSE:** To improve characteristics of a fuel electrode of a solid electrolyte fuel cell.  
**CONSTITUTION:** A fuel electrode 2 of a solid electrolyte fuel cell where the fuel electrode 2 and an air electrode are arranged by sandwiching solid electrolyte 1 mainly composed of zirconia, is formed as a film having a porous structure composed of a solid electrolyte material, a ceria material and nickel or a nickel oxide. The mixing ratio of solid electrolyte material is made large on the solid electrolyte 1 side, and the mixing ratio of nickel or nickel oxide is made large on the surface side of the fuel electrode 2.



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-213029

(43)公開日 平成8年(1996)8月20日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 4/86  
4/88  
8/02  
8/12

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全5頁)

(21)出願番号

特願平7-41328

(22)出願日

平成7年(1995)2月6日

(71)出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72)発明者 永田 雅克

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会  
社フジクラ内

(72)発明者 小野 幹幸

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会  
社フジクラ内

(72)発明者 岩澤 力

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会  
社フジクラ内

(74)代理人 弁理士 渡辺 丈夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池の燃料電極

(57)【要約】

【目的】 固体電解質型燃料電池の燃料電極の特性を良好にする。

【構成】 ジルコニアを主体とする固体電解質1を挟んで燃料電極2と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極2を、固体電解質材料とセリア系材料とニッケルもしくは酸化ニッケルとからなる多孔構造の膜に形成し、固体電解質1側には固体電解質材料の混合比率を大きくし、燃料電極2の表面側にはニッケルもしくは酸化ニッケルの混合比率を大きくした。

	混 合 割 合		
	Ni (0)	Y S Z	セリア系材料
第1層2a	少	多	中
第2層2b	少	中	多
第3層2c	中	少	多
第4層2d	多	少	中

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極において、

ニッケルもしくは酸化ニッケルの材料粉末に下記のセリア系材料のうちいずれか一種以上を添加してなる混合粉末材料によって、前記固体電解質の表面に多孔構造の膜状に形成したことを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極。

セリア系材料： $\text{Ce O}_2$ ， $(\text{Ce O}_2)_{1-x}$  ( $M_2 \text{O}_3)_x$ ，ただしMは希土類元素

【請求項2】 前記混合材料の配合割合を、前記固体電解質側で前記ニッケルもしくは酸化ニッケルの材料の混合比率が小さくかつ前記セリア系材料の混合比率が大きくされ、順次前記ニッケルもしくは酸化ニッケルの材料の混合比率が大きくかつ前記セリア系材料の混合比率が小さくされるように設定されて、傾斜化した多孔構造の膜に形成したことを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の燃料電極。

【請求項3】 ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極において、

前記固体電解質材料とニッケルもしくは酸化ニッケルとを混合した材料粉末に下記のセリア系材料のうちいずれか一種以上を添加してなる混合粉末材料によって、前記固体電解質の表面に多孔構造の膜状に形成したことを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極。

セリア系材料： $\text{Ce O}_2$ ， $(\text{Ce O}_2)_{1-x}$  ( $M_2 \text{O}_3)_x$ ，ただしMは希土類元素

【請求項4】 前記混合材料の配合割合を、前記固体電解質側での該固体電解質材料の混合比率が大きくかつニッケルもしくは酸化ニッケルの混合比率が小さくされ、順次固体電解質材料の混合比率が小さくかつニッケルもしくは酸化ニッケルの混合比率が大きくされるように設定されて、傾斜化した多孔構造の膜に形成したことを特徴とする請求項3に記載の固体電解質型燃料電池の燃料電極。

【請求項5】 前記混合材料の配合割合を、前記固体電解質側および燃料電極の表面側で前記セリア系材料の混合比率が小さくされ、燃料電極の厚さ方向の中央部分で前記セリア系材料の混合比率が順次大きくされるように設定されて、傾斜化した多孔構造の膜に形成したことを特徴とする請求項3に記載の固体電解質型燃料電池の燃料電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、酸素イオン透過性のある固体電解質を介して酸化・還元反応を生じさせて起電力を得る固体電解質型燃料電池に関し、特にその燃料電極に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 この種の燃料電池は、図4に模式的に示すように、薄膜状の固体電解質1を挟んだ両側に、多孔質膜である燃料電極2と空気電極3とを形成したものであり、燃料電極2側を流れる燃料ガス（水素ガス、一酸化炭素ガス等）と空気電極3側を流れる酸素を含む気体（例えば空気）中の酸素とが、固体電解質1を介して電気化学的に反応することにより、各電極2，3を介して起電力を得ることができる。

【0003】 すなわち空気は空気電極3の内部を固体電解質1の表面にまで拡散し、その空気に含まれる酸素がイオン化して固体電解質1の内部を酸素イオンの濃度差に起因して、燃料電極2側に移動する。また燃料電極2側では、水素ガスが燃料電極2の内部を固体電解質1の表面にまで拡散し、ここで固体電解質1を通って移動してきた酸素と反応する。このような水素と酸素との電気化学的な反応により生じる起電力が各電極2，3を介して外部に取り出される。

【0004】 上記の反応は、固体電解質1の活性度が優れる1000°C程度の高温度で行われるので、固体電解質1としては、酸素イオン透過性に優れることは勿論、高温安定性に優れ、かつ導電性がないなどの特性が要求される。そのため従来では、イットリアやカルシアで安定化したジルコニア（YSZあるいはCSZ）が固体電解質として使用されている。

【0005】 また、空気電極3は、強い酸化性雰囲気に置かれるから、電子伝導度および酸素イオン伝導度が高くかつ分極を生じにくいくこと、あるいは固体電解質1との熱膨張率の差が小さいことなどのはかに、耐酸化性に優れていることが要求される。そこで従来では、空気電極3をペロプスカイト型ランタン系複合酸化物によって形成している。

【0006】 さらに、燃料電極2は、起電力を外部に取り出すための電極であるから、電子伝導度が高くかつ分極を生じにくいくことのはかに、高温の還元雰囲気に曝されるから、高温での安定性が要求され、また固体電解質1との間の熱応力やこれに起因する剥離を防止するため、熱膨張率が固体電解質1の熱膨張率に近いことが望まれる。そこで、これらの諸要求を満たすために、現在、ニッケル(Ni)や酸化ニッケル(NiO)のサーメットや、重量割合にして4:6~6:4のNi/YSZやNiO/YSZのサーメットを燃料電極として採用している。ここで、NiOは高温の還元雰囲気に曝されてNiになることにより、導電性を有するようになっていている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような固体電解質型燃料電池を長時間高温状態で使用していると、燃料電極2に焼結（シンタリング）が進行することにより、Ni（融点約1450°C）が凝集してしま

う。この結果、この燃料電極の多孔質構造が次第に崩壊して、この燃料電極2の燃料ガス透過性が低下し、また、燃料電極2の電子伝導率も低下し、かつ電極の反応面積が減少し分極抵抗が増大するという様々な問題がある。そこで最近では、固体電解質型燃料電池の燃料電極として求められる条件をより満足させることができる燃料電極の開発が望まれている。

【0008】この発明は、上記の要望に応えるべくなされたものであって、固体電解質型燃料電池の燃料電極の特性を向上させることを目的とするものである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、この発明は、固体電解質型燃料電池の燃料電極にセリア系材料を配したものである。具体的にいうと、請求項1に記載した発明は、ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極において、ニッケルもしくは酸化ニッケルの材料粉末に、 $\text{Ce O}_2$ 、 $(\text{Ce O}_2)_{1-x}$   
 $(\text{Sm}_2 \text{O}_3)_x$ 、 $(\text{Ce O}_2)_{1-x}$   
 $(\text{La}_2 \text{O}_3)_x$ 、 $(\text{Ce O}_2)_{1-x}$   
 $(\text{Y}_2 \text{O}_3)_x$ 等のセリア系材料のうちいずれか一種以上を添加してなる混合粉末材料によって、前記固体電解質の表面に多孔構造の膜状に形成したことを特徴とするものである。

【0010】このとき、請求項2に記載した発明は、前記混合材料の配合割合を、前記固体電解質側で前記ニッケルもしくは酸化ニッケルの材料の混合比率が小さくかつ前記セリア系材料の混合比率が大きくされ、順次前記ニッケルもしくは酸化ニッケルの材料の混合比率が大きくかつ前記セリア系材料の混合比率が小さくされるように設定されて、傾斜化した多孔構造の膜に形成したことを特徴とするものである。

【0011】また、請求項3に記載した発明は、ジルコニアを主体とする固体電解質を挟んで燃料電極と空気電極とを設けた固体電解質型燃料電池の燃料電極において、前記固体電解質材料とニッケルもしくは酸化ニッケルとを混合した材料粉末に、 $\text{Ce O}_2$ 、 $(\text{Ce O}_2)_{1-x}$   
 $(\text{Sm}_2 \text{O}_3)_x$ 、 $(\text{Ce O}_2)_{1-x}$   
 $(\text{La}_2 \text{O}_3)_x$ 、 $(\text{Ce O}_2)_{1-x}$   
 $(\text{Y}_2 \text{O}_3)_x$ 等のセリア系材料のうちいずれか一種以上を添加してなる混合粉末材料によって、前記固体電解質の表面に多孔構造の膜状に形成したことを特徴とするものである。

【0012】このとき、請求項4に記載した発明は、前記混合材料の配合割合を、前記固体電解質側での該固体電解質材料の混合比率が大きくかつニッケルもしくは酸化ニッケルの混合比率が小さくされ、順次固体電解質材料の混合比率が小さくかつニッケルもしくは酸化ニッケルの混合比率が大きくされるように設定されて、傾斜化した多孔構造の膜に形成したことを特徴とするものである。

【0013】さらに、請求項5に記載した発明は、前記

混合材料の配合割合を、前記固体電解質側および燃料電極の表面側で前記セリア系材料の混合比率が小さくされ、燃料電極の厚さ方向の中央部分で前記セリア系材料の混合比率が順次大きくされるように設定されて、傾斜化した多孔構造の膜に形成したことを特徴とするものである。

#### 【0014】

【作用】セリア系材料は、酸素イオン透過性に優れているため、セリア系材料とニッケルもしくは酸化ニッケルとが接合し、かつ燃料ガスと接触する部分においても酸化・還元反応が発生する。具体的にいと、従来の構造による電極反応は、固体電解質とニッケルもしくは酸化ニッケルとの境界部分のみで行われていたが、請求項1ないし請求項5に記載した燃料電極における電極反応は、セリア系材料とニッケルとの境界部分においても行われる。したがって、電極として反応する部分が拡大され、分極抵抗が増大せず、電極の特性が向上する。また、セリア系材料は、融点（例えば、 $\text{Ce O}_2$ ならば2600°C前後）が高いため、ニッケルの凝集を防止する。

【0015】特に、請求項2および請求項4および請求項5に記載した燃料電極では、セリア系材料は、その線膨張係数（例えば、 $\text{Ce O}_2$ ならば $12.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ ）が、固体電解質材料の線膨張係数（例えば、YSZならば $10.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ）とニッケルの線膨張係数（ $16.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ ）との間に位置しているため、固体電解質部分と電極部分との熱整合性を容易に整えることができ、燃料電極の剥離現象等が防止される。

#### 【0016】

【実施例】まず、請求項1に記載した発明の実施例を説明する。この燃料電極は、ニッケル（Ni）とセリア系材料例えば酸化セリウム（ $\text{Ce O}_2$ ）との混合材料から形成されている。このとき、Niに替えて酸化ニッケル（ $\text{Ni O}$ ）も使用することができ、これは燃料電池の運転中に還元されてNiとなるため、導電性を備えて電極として機能する。

【0017】セリア系材料は、分極抵抗の増大防止やNiの凝集防止あるいは電極の剥離現象の防止等により、電極の特性を向上させるものであり、電極中に高分散状態で存在している。このセリア系材料を含有する燃料電極は、種々の方法で形成することができ、その例を示せば以下のとおりである。

【0018】スラリー法について説明すると、粉末材料として、Ni粉末と $\text{Ce O}_2$ 粉末との混合材料を用意し、これに溶媒および助剤としてテレピネオール（特級）とポリピニルブチラールとを加える。このように調整した材料を攪拌・混合してスラリーとし、これを固体電解質の表面にスクリーン印刷（塗布）して所定の厚さに形成する。ついで不活性ガス雰囲気で加熱して乾燥および脱脂を行うとともに、さらに高温に加熱して多孔質

の燃料電極とすることができます。

【0019】また溶射法について説明すると、それぞれ粒径を約 $40\text{ }\mu\text{m}$ に調整したNi粉末とCeO<sub>2</sub>粉末との混合材料を用意し、これを充分攪拌・混合した後にプラズマ溶射あるいはアーク溶射もしくはフレーム溶射等の適宜の方法で固体電解質の表面に溶射して多孔質の薄膜状電極とすることができます。

【0020】このとき、請求項2に記載したように、Ni粉末とCeO<sub>2</sub>粉末との混合比率を燃料電極2の厚さ方向で傾斜させるようにすると、安定化ジルコニア(YSZ)等からなる固体電解質層との熱整合性を良好にすることもでき、剥離現象やクラックの発生が防止される。

【0021】つぎに、請求項3に記載した発明の実施例を図1に基づいて説明する。図1に示す燃料電極2は、ニッケル(Ni)と安定化ジルコニア(YSZ)とセリア系材料例えば酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)との混合材料から形成されている。このとき、Niに替えて酸化ニッケル(NiO)も使用することができる。このセリア系材料を含有する燃料電極は、上述したスラリー法や溶射法に使用する材料粉末に、YSZ粉末を混合することにより、容易に得ることができるが、別の例として、スラリー法と電気化学蒸着法(EVD法)とを組み合わせた方法によっても形成することができる。

【0022】この方法は、Ni粉末とCeO<sub>2</sub>粉末との混合粉末を、テレビネオール(特級)とポリビニルブチラールとを溶媒および助剤として攪拌・混合し、得られたスラリーを固体電解質1の表面に塗布し、不活性ガス雰囲気で仮焼成を行い、その表面にYSZをEVD法により付着させる。この塗布および仮焼成ならびにEVD法を繰り返し行って所定厚さの電極2を形成するものである。

【0023】ここで、請求項4および請求項5に記載した発明の実施例を図2および図3に基づいて説明する。この燃料電極2は、上記実施例におけるYSZ粉末とNi粉末とCeO<sub>2</sub>粉末との混合比率を燃料電極2の厚さ方向で傾斜させないようにしたものである。すなわち、固体電解質1側にはYSZの混合比率を大きくし、燃料電極2の表面側にはNiの混合比率を大きくしたものである。

【0024】このとき、セリア系材料の比率は、固体電解質1側および燃料電極2の表側ではやや小さく、その中間部分ではやや大きくなることができる。例えば、燃料電極2を図2に示すように固体電解質1側から、第1層電極2a、第2層電極2b、第3層電極2c、第4層電極2dとで構成した場合、これら4層2a、2b、2c、2dにおけるそれぞれの材料の混合割合は、図2に示すように構成される。

【0025】上記のように形成された傾斜機能付きの燃料電極2では、固体電解質1と第1層電極2aとの間や

各層2a、2b、2c、2d間における熱膨張の割合の差に起因する熱応力が小さくされているため、剥離現象やクラックの発生が防止される。このとき、CeO<sub>2</sub>の線膨張係数は、YSZとNiとの線膨張係数の間に位置しているため、この燃料電極2の形成が容易なものとなっている。

【0026】具体的にいうと、この燃料電極2における熱応力を、NiとYSZとの混合材料からなる従来の燃料電極を傾斜化して構成した場合における各層間の熱応力と同等にする場合、この燃料電極2は従来の燃料電極より少ない層で構成することができるので、生産性が向上する。また逆に、この燃料電極2を、従来の傾斜燃料電極の層数と同等に構成した場合、熱整合性がより高められることになる。

【0027】また、この傾斜機能付きの燃料電極2では、固体電解質1側でのNiの量が減少しているためNiの焼結が抑えられ、たとえNiが焼結しても、固体電解質1の酸素イオン透過性をそれほど悪化させないため、固体電解質型燃料電池の固体電解質の経時的劣化が防止され、すなわち寿命特性が向上する。

【0028】この傾斜機能付きの燃料電極2は、YSZとNiとCeO<sub>2</sub>との混合比率を順次調節するように構成されているが、請求項2に記載した発明のように、各層2a、2b、2c、2dにおけるYSZの混合比率とNiの混合比率とを調節することにより、YSZに対するCeO<sub>2</sub>の混合比率もしくはNiに対するCeO<sub>2</sub>の混合比率を決定して、この燃料電極2の熱整合性を良好にすることもできる。

【0029】なお、上記実施例ではいずれも、固体電解質材料としてYSZに代えてカルシア安定化ジルコニア(CSZ)を使用することができ、またCeO<sub>2</sub>に代えて他のセリア系材料、具体的には(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>、(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>、(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>等を使用することができるは勿論である。

### 【0030】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1ないし請求項5に記載された燃料電極によれば、ニッケルもしくは酸化ニッケルとセリア系材料との接合部においても電極反応が発生するため、電極の活性が良好にされ、分極を低減することができる。

【0031】また、セリア系材料は融点が高いため、ニッケルの焼結・凝集が抑制もしくは防止される。その結果、燃料電極の寿命特性が向上、すなわち固体電解質型燃料電池の発電能力を長期間に亘って良好に維持することができる。

【0032】特に、請求項2および請求項4および請求項5に記載された発明によれば、剥離現象やクラックが防止された燃料電極を容易に得ることができ、寿命特性が向上した固体電解質型燃料電池を安価に提供すること

ができる。

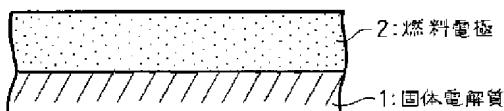
【図面の簡単な説明】

【図1】請求項3に記載した発明にかかる燃料電極の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】図1に示した燃料電極に傾斜機能を付加した一例を模式的に示す断面図である。

【図3】図1に示した実施例における各種材料の混合割

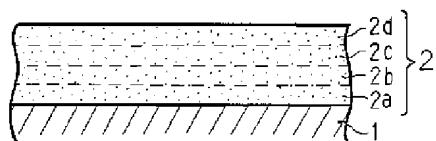
【図1】



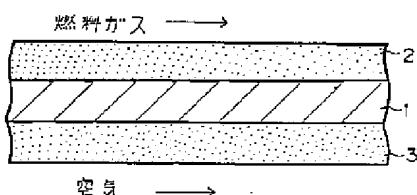
【図3】

	混 合 割 合		
	Ni (O)	Y S Z	セリア系材料
第1層 2 a	少	多	中
第2層 2 b	少	中	多
第3層 2 c	中	少	多
第4層 2 d	多	少	中

【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 山岡 悟

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会  
社フジクラ内